

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202293286** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.02.20

(22) Дата подачи заявки
2021.06.16

(51) Int. Cl. **B09B 3/00** (2006.01)
C01G 11/00 (2006.01)
C01G 13/00 (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01)
C22B 3/16 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C01B 25/234 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОПАСНЫХ СОДЕРЖАЩИХ ТЯЖЕЛЫЙ МЕТАЛЛ КОМПОЗИЦИЙ

(31) **20180341.8**

(32) **2020.06.16**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2021/066244**

(87) **WO 2021/255096 2021.12.23**

(71) Заявитель:
ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА (NO)

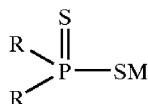
(72) Изобретатель:

**Кита Патриция (PL), Войнович Тая,
Сунд Лене, Бойесен Катрине Ли,
Йоргенсен Том Рамес (NO)**

(74) Представитель:

**Гизатуллина Е.М., Угрюмов В.М.,
Строкова О.В., Гизатуллин Ш.Ф.,
Костюшенкова М.Ю., Джермакян Р.В.
(RU)**

(57) В изобретении раскрыт способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелый металл. Способ предусматривает стадии а) смешивание и растворение твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в растворе кислоты, тем самым получение опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции; б) осаждение тяжелого металла из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции: измерение рН кислой композиции после 13-кратного по объему разбавления водой и установление рН твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции равным не ниже 0,9, если измеренное значение рН ниже 0,9; и по реакции опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом; с) осаждение тяжелого металла из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции путем установления значения рН композиции равным не ниже 0,9, если измеренное на стадии б) значение рН ниже 0,9; и реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом; и d) отделение осадка тяжелого металла от водной надосадочной жидкости, причем твердая инертная содержащая тяжелый металл композиция содержит осадок тяжелого металла и водная композиция представляет собой в основном не содержащую тяжелый металл водную надосадочную жидкость. Осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиную кислоту или ее соли щелочного металла или аммония, описываемые формулой 1



где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний. Изобретение также относится к применению осаждающего тяжелый металл агента для превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и в основном не содержащую тяжелый металл водную композицию.

A1

202293286

202293286

A1

СПОСОБ ОБРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОПАСНЫХ СОДЕРЖАЩИХ ТЯЖЕЛЫЙ МЕТАЛЛ КОМПОЗИЦИЙ

ОПИСАНИЕ

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее раскрытие относится к области обработки твердых опасных содержащих тяжелый металл композиций.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Тяжелые металлы, такие как кадмий, медь, никель, свинец, цинк и ртуть, считаются неприемлемыми при содержании выше некоторого предела в зависимости от применения вследствие их токсичности и поэтому их необходимо полностью удалять или значительно снижать их содержание. Для их удаления с течением времени разработано множество процессов.

Например, кадмий является природным элементом земной коры. В частности, фосфатная порода, извлеченная из фосфатных рудников, обычно содержит кадмий в количествах от 0,15 до 507 мг/кг фосфатной породы, обладающей средним содержанием фосфора (P_2O_5), равным примерно 30 мас.% (Swe Swe Mar & Masanori Okazaki, Microchemical Journal 104 (17-21), September 2012). Если кадмий не удалили из фосфатной породы до или во время ее обработки в нитрофосфатном процессе, полученные в процессе удобрения будут содержать кадмий. Некоторые формы кадмия могут усваиваться растениями и в конечном счете поступать в пищевую цепь. Кадмий может вызывать поражение легких, почек и костей. Поэтому важно ограничить в удобрениях содержание тяжелых металлов, таких как кадмий. В Европейском Союзе в настоящее время установлено предельное значение содержания, равное 60 мг кадмия на 1 кг фосфора (в пересчете на P_2O_5). Однако в Финляндии установлено еще более низкое предельное значение содержания, такое как 21,5 мг кадмия на 1 кг P_2O_5 .

Ранее описано осаждение тяжелых металлов, таких как кадмий, в нитрофосфатном процессе. В US 4986970 раскрыт способ удаления тяжелых металлов, в частности, кадмия, в основном из маточного раствора, полученного по процессу Оддо, с использованием солей металлов сложных О-эфиров дитиокарбоновой кислоты, называемых ксантатами.

В US20040179984 раскрыт способ и композиции для удаления ионов тяжелого металла, таких как кадмий, медь, свинец, никель, мышьяк, марганец, цинк и ртуть, из мокрого процесса получения фосфорной кислоты. Процесс включает обработку

фосфорной кислоты до или после отфильтровывания гипса диорганодитиофосфиновой кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония), первой диорганодитиофосфорной кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония) и необязательно второй диорганодитиофосфорной кислотой (или ее солями щелочного металла или аммония), осаждение металлов, таких как кадмий, медь, свинец, никель, мышьяк, марганец, цинк и ртуть, при температуре от примерно 10 до примерно 85°C и предпочтительно в диапазоне от примерно 50 до примерно 85°C, и отделение фильтрата фильтрованием или флотацией.

В EP0091043 раскрыто применение агентов для удаления тяжелых металлов, аналогичных раскрытым в US20040179984, для удаления кадмия путем осаждения из процесса Оддо.

Затруднением, связанным с осаждением тяжелых металлов, является то, что оно неизбежно приводит к образованию содержащей тяжелый металл композиции в виде твердой композиции, которую, в свою очередь, необходимо удалить. Такие твердые содержащие тяжелый металл композиции, такие как твердые содержащие кадмий композиции, вследствие выщелачивания могут выделять кадмий и другие тяжелые металлы и поэтому быть вредными для окружающей среды. В связи с этим Стандарт ЕС NS-ЕН 12457-2 позволяет разделить твердые композиции в соответствии с исследовательской процедурой выщелачивания. Инертные и неопасные содержащие тяжелый металл композиции определены в Стандарте ЕС NS-ЕН 12457-2, как композиции, из которых соответственно выщелачивается менее 0,04 и от 0,04 до 2,00 част./млн кадмия, или менее 0,5 част./млн и от 0,5 до 5 част./млн мышьяка, или менее 2 и от 2 до 50 част./млн меди, или менее 0,01 част./млн и от 0,01 до 0,5 част./млн ртути, или менее 0,4 и от 0,4 до 10 част./млн никеля, или менее 0,5 част./млн и от 0,5 до 10 част./млн свинца, или менее 4 и от 4 до 50 част./млн цинка в водный раствор после обработки композиции согласно стандарту и которые можно безопасно удалить без дополнительных предосторожностей. С другой стороны, композиции, из которых выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка в водный раствор после обработки композиции согласно Стандарту ЕС NS-ЕН 12457-2 определены, как опасные, и к ним применяются специальные требования по удалению. Ясно, что применимость процесса извлечения тяжелого металла, такого как процесс извлечения кадмия, неразрывно связана с классификацией (инертная, неопасная или опасная) содержащей тяжелый металл композиции, полученной после его осаждения.

В US 4762693 раскрыт способ обработки содержащих кадмий отходов, в котором отходы обрабатывают и превращают в экологически приемлемое твердое вещество и концентрат тяжелого металла. Способ согласно настоящему раскрытию включает установление значений pH, равных 8,5 или 9, для отделения гидроксидов кадмия. Однако в US 4986970 указано, что осаждение при pH 4-6 непрактично, поскольку образуются большие количества осадков разных фосфатов. Аналогично, в EP 0091043 указано, что обработка маточного раствора в диапазоне более высоких pH препятствует одновременному образованию сложных осадков соединений фосфатов, силикагеля, кальция, магния и алюминия. Следовательно, можно заключить, что осаждение при значениях pH, достигающих 8,5 и 9,0, приводит к затруднениям вследствие образования больших количеств отходов, включая фосфаты, которые в противном случае можно использовать.

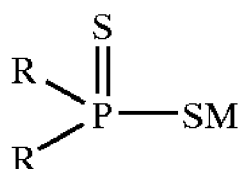
Обычно существуют другие опасные композиции тяжелого металла кроме композиции, образованной при осаждении кадмия из расплавов удобрений и содержащих фосфор. Поэтому задачу выщелачивания тяжелого металла из содержащих тяжелый металл композиций необходимо решать для всех типов опасных содержащих кадмий композиций.

Поэтому сохраняется необходимость в решении для переработки опасных содержащих тяжелый металл композиций, таких как содержащие кадмий композиции, в неопасные содержащие тяжелый металл композиции. Другими словами, необходимо закрепление тяжелых металлов в композициях, образующихся при осаждении этих тяжелых металлов: нужно не только осаждать тяжелые металлы для получения композиций с достаточно низким содержанием тяжелых металлов, полученная содержащая осажденные тяжелые металлы композиция должна быть неопасной, т. е. тяжелые металлы не должны выщелачиваться из содержащей тяжелые металлы композиции в большем количестве, чем установлено нормативными стандартами, так чтобы их можно было безопасно удалить.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Одним объектом является способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции, содержащей один или большее количество тяжелых металлов, в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую один или большее количество тяжелых металлов. Способ предусматривает стадии: а) смешивание и растворение твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в растворе кислоты, тем самым получение

опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции; b) осаждение тяжелых металлов из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции по реакции опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом при pH не ниже 0,9, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой; в частности путем: измерения pH композиции кислоты после 13-кратного по объему разбавления водой и установления pH твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции равным не ниже 0,9, если измеренное значение pH ниже 0,9; и реакцию опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом; и c) отделение осадка тяжелого металла от водной надосадочной жидкости, причем осадок тяжелого металла представляет собой твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водная надосадочная жидкость представляет собой водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы; где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиную кислоту или ее соли щелочного металла или аммония, описываемые формулой 1



Формула 1

и где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

Для задач настоящего раскрытия опасная содержащая тяжелый металл композиция определяется, как композиция, из которой выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка в водный раствор после обработки композиции в соответствии с упрощением стандартом European Standard NS-EN 12457-2 с использованием 10 л воды на 1 кг композиции ("Модифицированный стандарт ЕС" для материалов с частицами размером менее 4 мм – как дополнительно описано ниже). Для задач настоящего раскрытия достаточно установить с использованием Модифицированного стандарта ЕС и для твердой композиции уровень выщелачивания, равный более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка,

чтобы охарактеризовать твердую композицию, как опасную. Для всех практических целей все, что должно характеризоваться, как опасное, в соответствии с действующим стандартом ЕС, вероятно, должно характеризоваться, как опасное, в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС.

Для задач настоящего раскрытия неопасная содержащая тяжелый металл композиция определяется, как композиция, из которой выщелачивается 2 част./млн или менее кадмия, или 5 част./млн или менее мышьяка, или 50 част./млн или менее меди, или 0,5 част./млн или менее ртути, или 10 част./млн или менее никеля, или 10 част./млн или менее свинца, или 50 част./млн или менее цинка в водный раствор после обработки композиции в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС. Для задач настоящего раскрытия достаточно установить с использованием Модифицированного стандарта ЕС и для твердой композиции уровень выщелачивания, равный 2 част./млн или менее кадмия, или 5 част./млн или менее мышьяка, или 50 част./млн или менее меди, или 0,5 част./млн или менее ртути, или 10 част./млн или менее никеля, или 10 част./млн или менее свинца, или 50 част./млн или менее цинка, чтобы охарактеризовать твердую композицию, как неопасную. Такая композиция в действительности может быть неопасной или инертной в соответствии со Стандартом ЕС, но для всех практических целей существенно то, тот материал является неопасным и Модифицированный стандарт ЕС достаточен для большинства материалов.

Для задач настоящего раскрытия водная композиция, которая в основном не содержит тяжелые металлы, представляет собой водную композицию, содержащую менее 12 част./млн, предпочтительно менее 8 част./млн, более предпочтительно менее 4 част./млн, наиболее предпочтительно менее 1 мас.част./млн кадмия, или 5 част./млн или менее мышьяка, или 50 част./млн или менее меди, или 0,5 част./млн или менее ртути, или 10 част./млн или менее никеля, или 10 част./млн или менее свинца, или 50 част./млн или менее цинка.

Авторы настоящего изобретения неожиданно установили, что способ согласно настоящему раскрытию обеспечивает решение задачи превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию, которую можно безопасно удалить: тяжелые металлы прочнее закреплены в превращенной содержащей тяжелый металл композиции и поэтому превращенную композицию можно хранить без опасения о том, что, например, при дожде произойдет выщелачивание тяжелых металлов из композиции и поэтому композиция станет потенциальным источником опасности для окружающей среды. Кроме того, концентрация тяжелого металла в неопасной содержащей тяжелый металл композиции

выше, чем концентрация тяжелого металла в исходной опасной содержащей тяжелый металл композиции, и это приводит к тому, что полная масса и объем неопасной содержащей тяжелый металл композиции меньше, чем соответствующая масса и объем твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции. Другими словами, способ согласно настоящему раскрытию позволяет уменьшить количество твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция отличается тем, что она содержит тяжелые металлы и из нее выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка по данным модифицированного стандарта ЕС.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию в частности содержащую кадмий композицию, из которой выщелачивается более 2 част./млн кадмия в водный раствор по данным модифицированного стандарта ЕС, и твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию в частности содержащую кадмий композицию, из которой выщелачивается 2 част./млн или менее кадмия в водный раствор по данным модифицированного стандарта ЕС, и водная композиция в основном не содержит кадмия.

Для задач настоящего раскрытия опасная содержащая кадмий композиция определяется, как композиция, из которой выщелачивается более 2 част./млн кадмия в водный раствор, после обработки композиции в соответствии с упрощением стандарта European Standard NS-EN 12457-2 с использованием 10 л воды на 1 кг композиции ("Модифицированный стандарт ЕС" для материалов с частицами размером менее 4 мм – как дополнительно описано ниже). Для задач настоящего раскрытия достаточно установить с использованием Модифицированного стандарта ЕС и для твердой композиции уровень выщелачивания, равный более 2 част./млн кадмия, чтобы охарактеризовать твердую композицию, как опасную. Для всех практических целей все, что должно характеризоваться, как опасное, в соответствии с действующим стандартом ЕС, вероятно, должно характеризоваться, как опасное, в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС.

Для задач настоящего раскрытия неопасная содержащая кадмий композиция определяется, как композиция, из которой выщелачивается 2 част./млн или менее кадмия

в водный раствор, после обработки композиции в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС. Для задач настоящего раскрытия достаточно установить с использованием Модифицированного стандарта ЕС и для твердой композиции уровень выщелачивания, равный 2 част./млн или менее кадмия, чтобы охарактеризовать твердую композицию, как неопасную. Такая композиция в действительности может быть неопасной или инертной в соответствии со Стандартом ЕС, но для всех практических целей существенно то, что материал является неопасным и Модифицированный стандарт ЕС достаточен для большинства материалов.

Для задач настоящего раскрытия водная композиция, которая в основном не содержит кадмия, представляет собой водную композицию, содержащую менее 12 част./млн, предпочтительно менее 8 част./млн, более предпочтительно менее 4 част./млн, наиболее предпочтительно менее 1 мас.част./млн кадмия.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия раствор кислоты обладает pK_a , равным менее 2,3.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция дополнительно содержит от 1 до 10 мас.% фосфора и от 1 до 18 мас.% кальция.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция является конечным продуктом способа осаждения тяжелых металлов, такого как способ Оддо.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция дополнительно содержит от 1 до 10 мас.% фосфора и от 1 до 18 мас.% кальция, или является конечным продуктом способа осаждения тяжелых металлов, такого как способ Оддо, и pH на стадии b) при необходимости устанавливают равным значениям в диапазоне от 0,9 до 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия осаждающий тяжелый металл агент представляет собой диизобутилдитиофосфинат натрия.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия имеется твердый шлам из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции и до стадии осаждения b) проводят стадию:

d) удаление по меньшей мере части твердого шлама из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия стадия е) включает стадию:

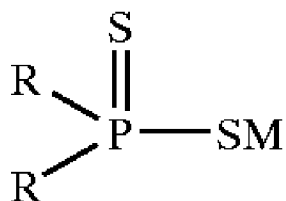
е) добавление флокулирующего агента и тем самым образование флокулянтов, где флокулирующий агент добавляют после стадии смешивания и растворения а).

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия флокулирующий агент добавляют до стадии осаждения b) и/или во время стадии осаждения b) и/или после стадии осаждения b).

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия флокулирующий агент добавляют после стадии осаждения.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия флокулирующий агент представляет собой катионный полимер.

Соответственно, другим объектом является применение диорганодитиофосфиновой кислоты или ее солей щелочного металла или аммония, для превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы. Диорганодитиофосфиновая кислота или ее соли щелочного металла или аммония описываются формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

Согласно одному варианту осуществления применения настоящего раскрытия твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию, твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию и водная композиция в основном не содержит кадмия.

Согласно одному варианту осуществления применения настоящего раскрытия R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

Согласно одному варианту осуществления применения настоящего раскрытия осаждающий тяжелый металл агент представляет собой диизобутилдитиофосфинат натрия.

Описание фигур

На фигуре 1 представлено встряхивающее устройство с флаконом, содержащим образец в горизонтальном положении (сверху) и с флаконом, содержащим раствор образца до встряхивания (снизу).

Подробное раскрытие настоящего изобретения

В настоящем описании и формуле изобретения настоящего описания термин "включает" и его варианты означает "включая без ограничения" и не предназначен для исключения и не исключает другие фрагменты, добавки, компоненты, целые числа или стадии. В настоящем описании и формуле изобретения настоящего описания термины в единственном числе включают термины во множественном числе, если из контекста явно не следует иное.

Признаки, целые числа, характеристики, соединения, химические фрагменты или группы, описанные в связи с конкретным объектом, вариантом осуществления или примером настоящего изобретения, следует считать применимыми к любому другому объекту, варианту осуществления или примеру, описанному в настоящем изобретении, если они не являются несовместимыми с ними. Все признаки, раскрытые в настоящем раскрытии (включая описание, формулу изобретения, реферат и фигуры), и/или все стадии любого раскрытого таким образом способа или процесса можно объединить в любой комбинации за исключением комбинаций, в которых по меньшей мере некоторые из таких признаков и/или стадий взаимно исключаются. Настоящее раскрытие не ограничивается особенностями любого из предыдущих вариантов осуществления. Настоящее раскрытие распространяется на любой новый признак или на любую новую комбинацию признаков, раскрытых в настоящем раскрытии (включая описание, формулу изобретения, реферат и фигуры), или любую новую стадию или на любую новую комбинацию стадий любого раскрытого таким образом способа или процесса.

Указание числовых значений с помощью диапазонов значений включает все значения и части этих диапазонов, а также указанные концевые точки. Термин "в

диапазоне от... то" при указании на диапазон измеримой величины, такой как параметр, количество, период времени и т. п., включает все предельные значения раскрытых диапазонов.

Термин "примерно" при использовании применительно к измеримому значению, такому как параметр, количество, продолжительность и т. п., включает погрешность измерения, связанную с методикой измерения такого параметра, количества, продолжительности и т. п. и она считается равной 5% или менее в зависимости от использованной методики измерения. Следует понимать, что также раскрыто значение, указанное для термина вместе со словом "примерно".

В настоящем описании, если не указано иное, значения pH измерены после 13-кратного по объему разбавления водой. Другими словами, значения pH измерены после смешивания одного объема неразбавленного образца с 13 объемами воды.

Одним объектом настоящего раскрытия является способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в инертную твердую содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы. В частности, раскрыт способ превращения твердой опасной содержащей кадмий композиции в твердую инертную содержащую кадмий композицию и водную композицию, в основном не содержащую кадмий.

Способ согласно настоящему раскрытию можно использовать для любой твердой композиции, содержащей тяжелые металлы и из которой выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка по данным модифицированного стандарта ЕС. Примеры материалов, которые могут представлять собой твердые опасные содержащие тяжелый металл композиции включают композиции, полученные при извлечении тяжелых металлов из жидких удобрений, как описано в EP 0091043, US 2004/0179984 или US 4762693. Поэтому, в частности, исходное вещество является твердой опасной содержащей тяжелый металл композицией, которая может дополнительно содержать фосфор и кальций. В частности, исходное вещество может содержать от 1 до 10 мас.% фосфора и от 1 до 18 мас.% кальция. Способ может быть особенно подходящим для твердых содержащих тяжелый металл композиций, полученных при извлечении тяжелых металлов из жидких удобрений, содержащих фосфаты и кальций, такие жидкости, в свою очередь образуются при вываривании фосфатных пород в кислотах.

На первой стадии, стадии а), стадии смешивания и растворения, твердую опасную содержащую тяжелый металл композицию смешивают и растворяют в растворе кислоты.

На этой стадии смешивания и растворения тяжелые металлы выщелачиваются из твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в раствор кислоты, тем самым получают опасную содержащую тяжелый металл кислую композицию. Стадия измельчения до стадии смешивания и растворения не требуется. Однако специалист в данной области техники может провести такую стадию измельчения для уменьшения размера частиц опасной содержащей тяжелый металл композиции и таким образом облегчить растворение частиц в растворе кислоты. Согласно предпочтительным вариантам осуществления твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой твердую опасную содержащую кадмий композицию.

Как определено в настоящем изобретении, раствором кислоты является любой раствор с pK_a , равным 7 или менее. Раствор кислоты и молярность раствора кислоты можно выбрать так, чтобы уменьшить необходимый объем раствора кислоты и довести до максимума количество тяжелых металлов, выщелоченных в кислую композицию. Уменьшение pK_a , а также увеличение молярности выбранного раствора кислоты может привести к улучшенному выщелачиванию тяжелых металлов из твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в водную кислую композицию. В частности, раствор кислоты может обладать pK_a , равным менее 2,3, более предпочтительно менее 1,2, наиболее предпочтительно менее 0. Таким образом обеспечивается оптимальное разложение твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции на стадии смешивания и выщелачивания. Это приводит к максимальному количеству осажденных тяжелых металлов на стадии осаждения и тем самым к сведению к минимуму количества тяжелых металлов в водной композиции, которая в основном не содержит тяжелых металлов.

Раствор кислоты можно выбрать из растворов хлористоводородной, гипофосфористой, йодноватой, азотной, хлористой, йодной, сульфаминовой, тетрафторборной, тиоциановой, хромовой, фосфористой, селеновой, серной, мышьяковистой или пиррофосфорной кислоты. В частности, молярность раствора кислоты находится в диапазоне от 3 до 8 М, более предпочтительно от 3 до 6 М, наиболее предпочтительно от 3,5 до 4,5 М. В частности, растворы от 2 до 8 М азотной кислоты или хлористоводородной кислоты, более предпочтительно от 3 до 6 М азотной кислоты или хлористоводородной кислоты, наиболее предпочтительно от 3,5 до 4,5 М азотной кислоты или хлористоводородной кислоты найдены подходящими для проведения стадии смешивания и растворения способа согласно настоящему раскрытию. При использовании этих растворов можно выщелочить от 70 до 80 мас.% полного количества тяжелых металлов, таких как кадмий, которые содержатся в твердой опасной содержащей тяжелый

металл композиции, в раствор кислоты, если стадию смешивания и растворения проводят при температурах от 20 до 50°C, более предпочтительно от 25 до 50°C, наиболее предпочтительно от 35 до 45°C, в течение времени в диапазоне от 30 мин до 24 ч, более предпочтительно от 30 мин до 1,5 ч, наиболее предпочтительно от 45 мин до 1 ч, и смешивания от 30 до 150 г, более предпочтительно от 45 до 75 г, наиболее предпочтительно от 65 до 75 г опасной содержащей тяжелый металл композиции со 100 г раствора кислоты. Повышение температуры, увеличение времени реакции и уменьшение отношения массы опасной содержащей тяжелый металл композиции к массе раствора кислоты приводят к увеличению выщелачивания тяжелых металлов в раствор кислоты. Поэтому можно отрегулировать температуру, время реакции и массу раствора кислоты, использующиеся на стадии смешивания и растворения, для обеспечения выщелачивания не менее 70% тяжелых металлов, таких как кадмий, из опасной содержащей тяжелый металл композиции в раствор кислоты.

Специалист в данной области техники, кроме того, может легко отрегулировать условия проведения реакции на стадии смешивания и растворения в соответствии с конкретным типом опасной содержащей тяжелый металл композиции в качестве исходного вещества. Коротко говоря, чем прочнее связи тяжелых металлов в опасной содержащей тяжелый металл композиции, тем ниже должно быть pK_a и/или тем больше молярность раствора кислоты и/или выше температура и/или больше отношение массы опасной содержащей тяжелый металл композиции к массе раствора кислоты и/или больше время реакции.

Установлено, что не требуется полное выщелачивание всех тяжелых металлов, содержащихся в исходном опасном материале, в раствор кислоты. Как указано выше, предпочтительно, чтобы от 70 до 80 мас.% полного количества тяжелых металлов, таких как кадмий и медь, которые содержатся в твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции могли выщелочиться в водную кислую композицию. Любые тяжелые металлы, которые не выщелочились, остаются в твердом веществе, обычно в мелких частицах, и поэтому их нужно отделить на последующих стадиях вместе с содержащим тяжелый металл осадком. Это оставшееся твердое вещество далее будет называться оставшимся шламом. Следовательно, количество тяжелых металлов, которые не выщелочились на стадии смешивания и растворения, могут быть частью конечной твердой неопасной содержащей тяжелый металл композиции. Однако в той степени, в которой тяжелые металлы не выщелачиваются во время первоначального взаимодействия с кислотой на стадии смешивания и растворения, оставшийся шлам найден неопасным и не влияет на характер конечной неопасной содержащей тяжелый металл композиции.

Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия по меньшей мере часть оставшегося шлама можно удалить на стадии предварительной обработки до добавления осаждающего агента. Эффектом этой стадии предварительной обработки может быть повышение эффективности реакции осаждающего тяжелый металл агента. Отделение шлама можно провести по любой стандартной технологии отделения, такой как без ограничения фильтрование, центрифугирование, флотация или декантация. В частности, отделение можно провести центрифугированием для наиболее эффективного отделения твердых веществ от шлама.

На второй стадии b) согласно способу настоящего раскрытия, стадии осаждения, тяжелые металлы из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции осаждаются по реакции опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом при pH не ниже 0,9 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой). Более предпочтительно, если сначала измеряют pH опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции. Задачей этой стадии является проверка того, является ли значение pH достаточно большим для образования осадка тяжелого металла на стадии осаждения. Установлено, что для извлечения не менее 80% тяжелых металлов из опасной содержащей тяжелый металл композиции с получением неопасной содержащей тяжелый металл композиции, отделенной на стадии отделения, на стадии осаждения необходим pH не ниже 0,9 (измеренный после 13-кратного по объему разбавления водой). Поэтому на стадии измерения pH определяют, является ли значение pH меньшим, чем 0,9. Это зависит от pK_a и от молярности раствора кислоты, используемой на стадии смешивания и растворения а).

Если значение pH, измеренное на стадии измерения pH, ниже 0,9 (измеренное после 13-кратного по объему разбавления водой), то pH можно отрегулировать на стадии осаждения. pH можно отрегулировать до или после реакции с осаждающим тяжелый металл агентом. Любой агент, применимый для увеличения pH или, другими словами, любое обычное химическое основание, такое как без ограничения гидроксид натрия, гидроксид калия или гидроксид аммония, можно использовать для увеличения pH. Однако согласно одному варианту осуществления увеличение pH проводят с использованием газообразного аммиака. При использовании газообразного аммиака можно свести к минимуму количество жидкости, в частности, воды, вводимой в систему. Кроме того, поскольку аммиак обычно используется в разных производственных процессах, в частности, в производстве удобрений, для этой цели можно легко выделить достаточное количество аммиака и не возникнет затруднений в его рециркуляции обратно в процесс производства удобрений. Кроме того, как отмечено выше, способ согласно настоящему

раскрытию может быть особенно подходящим для твердых содержащих тяжелый металл композиций, полученных при извлечении тяжелых металлов из жидких удобрений. Поэтому полезно получение водной композиции, которая в основном не содержит тяжелых металлов, на стадии отделения, но она может содержать аммиак, который затем рециркулирует в процесс производства удобрений в котором образована опасную содержащую тяжелый металл композицию.

Если опасное исходное вещество получено, например, из производства удобрений, когда искомым конечный продукт содержит фосфор, потенциальной задачей является осаждение тяжелых металлов, но сохранение фосфора в водной надосадочной жидкости. Затем фосфор из надосадочной жидкости можно рециркулировать для последующего использования. На стадии осаждения, когда значение pH при необходимости установлено равным выше 0,9 и измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, можно эффективно осаждавать осадок тяжелого металла, как показано выше. В то же время осаждение фосфора становится более значительным при pH больше 1,6. Например, согласно некоторым вариантам осуществления, опасная содержащая тяжелый металл кислая композиция, полученная на стадии смешивания и растворения, может содержать от 1 до 10 мас.% фосфора. В таких вариантах осуществления pH на стадии осаждения при необходимости можно установить в диапазоне от 0,9 до 1,6 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой), от 1,2 до 1,6 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой) или от 1,4 до 1,6 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой). При использовании этого диапазона можно обеспечить относительно большое отношение количества осажденного тяжелого металла к количеству осажденного фосфата. Это означает, что можно максимизировать осаждение тяжелого металла, так чтобы получить водные композиции, которые в основном не содержат тяжелых металлов, и одновременно минимизировать количество осажденного фосфора. При уменьшении количества осажденного фосфора также уменьшается количество твердой неопасной содержащей тяжелый металл композиции, которое необходимо удалить. Кроме того, как показано выше, извлечение фосфора из не содержащей тяжелый металл водной композиции может быть особенно важно для рециркуляции ценного фосфора в процесс производства удобрений. Соответственно, согласно некоторым вариантам осуществления способа настоящего раскрытия способ дополнительно содержит стадию извлечения фосфора из не содержащей тяжелый металл водной композиции.

Реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом проводят на стадии осаждения. Согласно одному варианту осуществления способа настоящего раскрытия R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-

пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил. В частности, R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, октил, гексил и фенилэтил. Две группы R в формуле 1 могут быть одинаковыми или разными.

Согласно одному варианту осуществления способа осаждающий тяжелый металл агент выбран из группы, состоящей из следующих: дициклогексил, дициклопентил, ди(о-толил)фосфин, дифенил, трет-бутилфенилдитиофосфинат и их соли натрия и аммония.

Согласно одному варианту осуществления способа осаждающий тяжелый металл агент представляет собой диизобутилдитиофосфинат натрия.

Обычно осаждающий тяжелый металл агент можно получить по методике, описанной в US 4308214 и соответствующих примерах путем нагревания 67,2 частей серы и от 114,8 до 284,8 частей воды до температуры примерно 70°C. К смеси затем постепенно добавляют от 29,5 до 64,5 частей имеющегося в продаже дифосфина. После добавления дифосфина дополнительно добавляют еще от 67,5 до 193,5 частей диэтилфосфина с такой скоростью, чтобы за время, необходимое для добавления всего диэтилфосфина, можно было добавить 80,0 частей 50% раствора гидроксида натрия с постоянной скоростью для нейтрализации соответствующей образующейся дитиофосфиновой кислоты.

Доза осаждающего тяжелый металл агента и эффективность осаждения тяжелого металла зависит от количества тяжелых металлов, содержащихся в водной кислой композиции, полученной на стадии смешивания и растворения. Обычно чем выше концентрация тяжелых металлов, тем больше должна быть полная доза осаждающего тяжелый металл агента. Специалист в данной области техники должен уметь легко определить и установить оптимальную дозу осаждающего тяжелый металл агента с использованием не более, чем стандартных экспериментов. В частности, осаждающий тяжелый металл агент на стадии осаждения вводят в реакцию в количестве в диапазоне от 0,01 до 50 кг, от 0,1 кг до 10 кг или от 0,15 кг до 1,5 кг на 1 т кислой композиции, полученной на стадии смешивания и растворения.

Реакцию с осаждающим тяжелый металл агентом можно проводить в течение от 3 мин до 1,5 ч, в течение от 5 мин до 1 ч или в течение от 10 до 30 мин и при температуре в диапазоне от 5 до 80°C, от 10 до 50°C или от 20 до 40°C. Поскольку осадок тяжелого металла может быть менее стабилен при температурах выше 40°C, может быть желательным проведение реакции в течение менее 10 мин при более высокой температуре. Специалист в данной области техники должен уметь легко установить условия проведения реакции с осаждающим тяжелый металл агентом для обеспечения достаточного осаждения тяжелых металлов для получения на стадии разделения водной композиции, которая в основном не содержит тяжелых металлов.

Стадию разделения, стадию с), можно провести по стандартной технологии разделения, такой как без ограничения фильтрование, центрифугирование, флотация или декантация. Например, стадию флокуляции можно провести до стадии осаждения. Стадию флокуляции также можно провести до указанного выше отделения по меньшей мере части шлама от части опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции. Это позволяет более эффективно отделить твердые вещества.

Согласно некоторым вариантам осуществления флокуляцию также можно провести одновременно или после добавления осаждающего агента на стадии осаждения. Такое образование флокулянтов может содействовать отделению твердой инертной содержащей тяжелый металл композиции от водной композиции, которая в основном не содержит тяжелых металлов.

Флокуляция может происходить до, во время или после стадии осаждения или их комбинации или, согласно некоторым вариантам осуществления, стадия флокуляции отсутствует. Согласно одному варианту осуществления стадию флокуляции проводят после стадии осаждения.

Если флокуляцию проводят более, чем за одну стадию, флокулирующие агенты могут быть одинаковыми или разными. Флокулирующий агент, который можно использовать, представляет собой, например, катионный полимер с зарядом в диапазоне от 20 до 60%, или от 25 до 50% или от 35 до 45%: как определено в настоящем изобретении, катионный полимерный флокулянт представляет собой полимер, в котором от 20% до 60%, более предпочтительно от 25% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 50% фрагментов, образующих катионный полимерный флокулянт, являются фрагментами с положительным зарядом, анионный полимерный флокулянт, в котором от 1% до 10% фрагментов, образующих анионный полимерный флокулянт, являются фрагментами с отрицательным зарядом, или их смесь. Примеры катионных полимеров включают без ограничения 40% линейный катионный порошкообразный полиакриламид (т. е. полиакриламид, в котором 40% его фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от $7,1$ до $9,5 \times 10^6$ Да. В частности, можно использовать сополимер акриламида и хлорметилированного мономера.

Авторы настоящего изобретения неожиданно установили, что способ обеспечивает решение задачи превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции, такой как твердая опасная содержащая кадмий композиция, в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию, которую можно безопасно удалить. Кроме того, концентрация тяжелого металла в твердой инертной содержащей тяжелый металл композиции больше, чем концентрация тяжелого металла в твердой опасной содержащей

тяжелый металл композиции и поэтому масса и объем твердой инертной содержащей тяжелый металл композиции меньше, чем соответствующая масса и объем твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции. Другими словами, способ согласно настоящему раскрытию позволяет уменьшить количество твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции.

Также установлено, что осаждение можно провести без добавления осаждающего агента на стадии осаждения просто путем увеличения pH и при pH примерно 2 можно ожидать, что 40% тяжелого металла из раствора осадится. Однако установлено, что полученная осаждения композиция продолжает оставаться опасной.

Другим объектом настоящего раскрытия является применение для превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы, осаждающих тяжелый металл агентов типа формулы I, описанного выше.

Таким образом, одним объектом настоящего раскрытия является способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую инертную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы. Для задач настоящего раскрытия опасная содержащая кадмий композиция определяется, как композиция, из которой выщелачивается более 2 част./млн кадмия в водный раствор после обработки композиции в соответствии с упрощением стандарта European Standard NS-EN 12457-2 с использованием 10 л воды на 1 кг композиции ("Модифицированный стандарт ЕС" для материалов с частицами размером менее 4 мм – как дополнительно описано ниже). Поэтому другим объектом является способ оценки степени выщелачивания исследуемой композиции в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС, раскрытый в настоящем изобретении. Этот способ предусматривает следующие стадии:

- получение сухой твердой исследуемой композиции; предпочтительно в диапазоне от 2 до 40 г;
- приготовление жидкой исследуемой композиции путем добавления растворителя, предпочтительно воды, к сухой твердой исследуемой композиции, тем самым установление отношения жидкость : твердое вещество, составляющего $10 \pm 0,2$ л/кг;
- перемешивание жидкой исследуемой композиции в течение от 23,5 ч до 24,5 ч на встряхивающем устройстве; предпочтительно, если перемешивание проводят примерно при 90 об/мин;

- после перемешивания предоставления возможности оседания суспендированных твердых веществ, предпочтительно в течение от 15 до 20 мин;
- проведение первой стадии фильтрования жидкой исследуемой композиции с суспендированными твердыми веществами; предпочтительно, если на указанной первой стадии фильтрования используют фильтрующее устройство с размерами пор 15-18 мкм;
- проведение второй стадии фильтрования профильтрованного элюата, полученного после первой стадии фильтрования, при этом с использованием фильтрующего устройства с размерами пор примерно 0,8 мкм;
- необязательно проведение третьей стадии фильтрования профильтрованного элюата, полученного после второй стадии фильтрования, при этом с использованием фильтрующего устройства с размерами пор примерно 0,45 мкм; и
- измерение электропроводности (мкСм/см), температуры T ($^{\circ}\text{C}$), pH, полного содержания растворенных твердых веществ (TDS в (г/л)) и/или количества одного или большего количества твердых веществ, выбранных из группы, состоящей из следующих: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, хлорид, фторид, сульфат, растворенный органический углерод (DOC), в отфильтрованном элюате, полученном после второй или третьей стадии фильтрования;

где все стадии проводят при температуре в диапазоне от 15° до 25°C .

Пример

Все значения для тяжелого металла, приведенные в этом разделе примеров получены с помощью ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, длина волны: Cd: 226,502 нм; Cu: 204,379 нм; Zn: 206,200 нм, всегда аксиальный режим).

Опасная содержащая тяжелый металл композиция

Анализировали содержащую тяжелый металл композицию. Она содержала 7,2 мас.% фосфора по данным анализа посредством XRF, 6,03 мас.% фосфата по данным анализа посредством гравиметрии, 310 мас.част./млн кадмия и выщелачивалось 17 част./млн кадмия и 75 част./млн меди при использовании процедуры Модифицированного стандарта ЕС и поэтому классифицировалась, как опасная. Эту содержащую тяжелый металл (кадмий) композицию в остальной части раздела примеров называли опасной содержащей тяжелый металл (кадмий) композицией.

Пример 1

1. Выщелачивание опасной содержащей тяжелый металл композиции

а. Выщелачивание опасной содержащей тяжелый металл композиции азотной кислотой

Свежеприготовленную опасную содержащую тяжелый металл композицию непосредственно выщелачивали кислотой для демобилизации содержащей тяжелый металл композиции. Содержащую тяжелый металл композицию обрабатывали 4,5 М азотной кислотой при плотности пульпы 133%, что означало 133 г твердой композиции на 100 г кислоты, и перемешивали в течение 5 ч магнитной мешалкой при температуре окружающей среды.

После выщелачивания проводили стадию центрифугирования для отделения части шлама от кислой композиции. Композиция, отделенная от части шлама, содержала 88% кадмия, 88% меди, 88% цинка из опасной содержащей кадмий композиции.

b. Выщелачивание опасной содержащей тяжелый металл композиции хлористоводородной кислотой

Свежеприготовленную опасную содержащую тяжелый металл композицию обрабатывали 2 М хлористоводородной кислотой при плотности пульпы 75%, что означало 75 г твердой композиции на 100 г кислоты, и перемешивали в течение 1 ч магнитной мешалкой при 35°C. После выщелачивания проводили фильтрацию для разделения твердых веществ и жидкостей. Композиция, отделенная от твердых веществ, содержала 69% Cd, 2,5% Cu, 71% Zn, 68% Ni, 65% Pb и 22% Mn из опасной содержащей кадмий композиции.

2a. Осаждение неопасной содержащей тяжелый металл композиции при pH 1,3 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой)

Значение pH композиции, отделенной от части шлама, измеряли с использованием газообразного аммиака и нашли равным 1,3. Значение pH измеряли для образца, полученного последовательным отбором проб композиции, для которой нужно определить значение pH, отвешивания количества взятой в качестве образца композиции, добавления ко взятой в качестве образца композиции 13 г воды на 1 г взятой в качестве образца композиции и смешивания добавленной воды и взятой в качестве образца композиции с получением гомогенного образца. 3,6 мас.% Раствора диизобутилдитиофосфината натрия в воде добавляли к композиции с pH, равным 1,3 (измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой), в отношении 0,081 г раствора диизобутилдитиофосфината натрия на 1 г композиции. Полученный раствор затем перемешивали в течение 3 мин при 30°C. Образовывался осадок. Затем проводили стадию флокуляции для облегчения отделения осадка. 0,1% Раствор 40% линейного катионного порошкообразного полиакриламида (полиакриламид, в котором 40% его фрагментов положительно заряжены) с молекулярной массой в диапазоне от 7,1 до $9,5 \times 10^6$ Да в качестве флокулянта вводили в реакционный сосуд при 600 об/мин в

отношении 0,003 мл полимера/г жидкости. Затем скорость перемешивания снижали до 150 об/мин для получения флокулянтов. Полученные флокулянты разделяли с помощью вакуумного фильтрования с помощью фильтра Whatman 520A (размер пор: 15-18 мкм, типичная толщина 300 мкм, плотность 90 г/м²).

Сравнительные примеры

Опасную содержащую тяжелый металл композицию выщелачивали в соответствии с примером 1a и затем полученную композицию обрабатывали по методике, описанной в US4762693: стадию осаждения проводили при pH 8,5 без диизобутилдитиофосфината натрия.

Для сопоставления стадию осаждения 2 выше также проводили при установлении pH 2,0 и не проводили реакцию с диизобутилдитиофосфинатом натрия.

Сравнительный пример 1

2b. Осаждение при pH 2,0 без реакции с диизобутилдитиофосфинатом натрия

Значение pH композиции, отделенной от части шлама, увеличивали до 2,0. Значение pH измеряли для образца, полученного последовательным отбором проб композиции, для которой нужно определить значение pH, отвешивания количества взятой в качестве образца композиции, добавления ко взятой в качестве образца композиции 13 г воды на 1 г взятой в качестве образца композиции и смешивания добавленной воды и взятой в качестве образца композиции с получением гомогенного образца. Значение pH устанавливали с помощью 50% раствора гидроксида натрия в воде. При увеличении pH происходило осаждение с умеренным выделением тепла (40,5°C). Образовывался осадок. Осадок отделяли с помощью вакуумного фильтрования с помощью фильтра Whatman 520A (размер пор: 15-18 мкм, типичная толщина 300 мкм, плотность 90 г/м²). Полученный осадок сушили при комнатной температуре и затем дополнительно исследовали.

Осаждалось только 10% кадмия, 14% никеля и 6% цинка, в начале содержащихся в композиции.

Сравнительный пример 2

2c. Осаждение при pH 8,5 без реакции с диизобутилдитиофосфинатом натрия

Значение pH композиции, отделенной от части шлама, увеличивали до 8,5. Значение pH измеряли для образца, полученного последовательным отбором проб композиции, для которой нужно определить значение pH, отвешивания количества взятой в качестве образца композиции, добавления ко взятой в качестве образца композиции 13 г воды на 1 г взятой в качестве образца композиции и смешивания добавленной воды и взятой в качестве образца композиции с получением гомогенного образца. Значение pH устанавливали с помощью 50% раствора гидроксида натрия в воде. При увеличении pH

происходило осаждение с умеренным выделением тепла (67°C). Образовывался осадок. Осадок отделяли с помощью вакуумного фильтрования с помощью фильтра Whatman 520A (размер пор: 15-18 мкм, типичная толщина 300 мкм, плотность 90 г/м²). Полученный осадок сушили при комнатной температуре и затем дополнительно исследовали.

Анализ

Эта процедура описывает исследование стабильности, проведенное для сухой твердой содержащей тяжелый металл композиции до и после обработки способом согласно настоящему раскрытию. Процедура основана на норвежской и европейской стандартной процедуре "Leaching: Compliance test for leaching of granular solid композиции materials and sludges Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10l/kg for materials with particle size below 4 mm (without или with size reduction)." [Norsk Standard NS-EN 12457-2, 2003].

Таблица 1. Результаты выщелачивания кадмия – пример 1 и comparative примеры

Пример	Концентрация тяжелого металла, выщелоченного из опасной композиции/част./ млн			Концентрация тяжелого металла, выщелоченного из композиции стадии 2/част./млн			% извлеченных тяжелых металлов после стадии 2 по сравнению с опасными отходами			Коэффициент концентрации тяжелых металлов по сравнению с опасными отходами			% фосфата в композиции, полученной после стадии 2.
	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	
1	17	75	22	0,03	0,6	12	76	75	47	96	100	63,5	0,6
Сравнительный пример 1				2,97	1,1	37,2	10	14	6	0,5	0,2	1,11	
Сравнительный пример 2				0,01	0,65	1	74	55	67	1,2	1,2	1,2	14,6

Из таблицы 1 можно заключить, что только способ согласно настоящему раскрытию с использованием фосфината и осаждения при pH 1,3 (измеренном после 13-кратного по объему разбавления водой) обеспечивает все преимущества значительного удаления кадмия, уменьшения количества композиции, о чем свидетельствует концентрация кадмия в композиции, обработанной согласно способу настоящего раскрытия, высокая степень извлечения фосфата, о чем свидетельствует низкое количество фосфата в композиции, обработанной согласно способу настоящего раскрытия, и отнесение композиции к категории неопасных.

Модифицированный стандарт ЕС основан на стандартной процедуре ЕС NS-ЕН 12457-2

В Модифицированном стандарте ЕС, количество использованной для анализа композиции составляет от 2 до 40 г. Кроме того, барабанный смеситель вертикального типа со скоростью 5-10 об/мин, рекомендованный в NS-ЕН 12457-2, используют вместе устройства для встряхивания, представленного на фигуре 1.

1. Оборудование/аппаратура

- Оборудование для измельчения (ступка)
- Оборудование для просеивания с ситами с номинальным размером отверстий, равным 4 мм
- Флакон из стекла или полиэтилена высокой плотности с крышкой, изготовленной из инертного материала (например, PTFE)
- Устройство для встряхивания в соответствии с фигурой 1;
- Аппарат для фильтрования или устройство для вакуумного фильтрования, или аппарат для фильтрования при высоком давлении
- 0,45 мкм мембранные фильтры для фильтрования

Если устройство для фильтрования отсутствует, используют шприц и шприцевые фильтры; используют 0,8 мкм и после первого фильтрования используют 0,45 мкм (гидрофобный фильтр, изготовленный из PTFE)

- Устройство для измерения электропроводности элюата
- Устройство для измерения TDS элюата
- pH-Метры для измерения pH элюата
- Термометр для измерения T элюата
- Весы

2. Реагенты

- Сухая твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция до и после обработки способом согласно настоящему раскрытию: сначала 10 л/кг, если количество содержащей Cd твердой композиции меньше, используют такое же отношение, например, 0,1 л/10 г (100 мл/10 г)
- Дистиллированная вода, деминерализованная вода, деионизованная вода эквивалентной чистоты ($5 < \text{pH} < 7,5$) с электропроводностью $< 0,5$ мСм/м. До проведения исследования стабильности рекомендуется вымыть всю лабораторную стеклянную посуду и стаканы для исключения загрязнения. В особенности для измерения электропроводности, поскольку анализы очень чувствительны.

3. Условия проведения исследования

- Исследование следует проводить при комнатной Т (20 +/-5)°C
- Определяют содержание воды в сухом Cd
- Исследуемую порцию сухой твердой композиции помещают во флакон, добавляют количество выщелачивателя (воды), установленное для отношения количеств жидкости и твердого вещества $L/S = 10 \text{ л/кг} \pm 2\%$ или эквивалентное – например, 100 мл/10 г
- Помещают флакон с крышкой в устройство для встряхивания в горизонтальном положении и используют скорость 90 об/мин
- Перемешивают в устройстве для встряхивания в течение 24 ч +/- 0,5 ч и после 24 ч суспендированным твердым веществам дают оседать в течение 15-20 мин.
- Для проверки процедуры выщелачивания и анализа рекомендуется использовать холостой образец

4. Стадия разделения жидкости и твердого вещества

- Сначала раствор с суспендированными твердыми веществами фильтруют через керамическую воронку с помощью фильтра Whatman 520A (размер пор: 15-18 мкм, типичная толщина 300 мкм, плотность 90 г/м²)
- Элюат повторно фильтруют через шприцевый фильтр 0,8 мкм. Если возможно, элюат еще один раз фильтруют с помощью фильтра 0,45 мкм (гидрофобный фильтр, изготовленный из РТТЕ)
- Измеряют объем отфильтрованного элюата и измеряют количество твердых веществ
- Сразу измеряют электропроводность (мкСм/см), Т (°C), pH и TDS (г/л) элюата

5. Анализ

Элюат разделяют на количество образцов, необходимых для разных химических анализов, которые нужно провести для определения предельных значений выщелачивания в соответствии с "Toxicity of recycled Concrete Aggregates: review on leaching tests.", The Open Construction and Building Technology Journal 2018, 12, 187-196, и таблица 2:

- As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn (анализ с помощью ICP-OES)
- хлорид, фторид, сульфат (анализ с помощью ионной хроматографии)
- Растворенный органический углерод (анализ с помощью LECO)
- Полное количество растворенных твердых веществ (определение электропроводности с использованием электрода Mettler Toledo Inlab 742 ISM)

6. Предельные значения выщелачивания для твердой композиции, приемлемые для свалок – ограничения

В этих спецификациях указано, что высвобождение опасных веществ необходимо определять путем исследования выщелачивания в соответствии с European standard EN 12457 – 4 "Characterization of solid composition-leaching-compliance test for leaching of

granular solid composition materials и sludges - part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10l/kg with particle size below 10mm, 2002."

Таблица 2. Предельные значения выщелачивания (мг/кг массы в сухом состоянии) для твердой композиции, приемлемые для свалок для инертной, неопасной и опасной твердой композиции (council decision 2003/33/EC)[2].

Химический параметр	Максимальные предельные значения (мг/кг массы в сухом состоянии) в соответствии с классификацией					
	Инертная твердая композиция		Неопасная твердая композиция		Опасная твердая композиция	
	L/S=2 л/кг	L/кг=10 л/кг	L/S=2 л/кг	L/кг=10 л/кг	L/S=2 л/кг	L/кг=10 л/кг
As	0,1	0,5	0,4	5	6	25
Ba	7	20	30	100	100	300
Cd	0,03	0,04	0,6	2	3	5
Cr	0,2	0,5	4	20	25	70
Cu	0,9	2	25	50	50	100
Hg	0,003	0,01	0,05	0,5	0,5	2
Mo	0,3	0,5	5	10	20	30
Ni	0,2	0,4	5	10	20	40
Pb	0,2	0,5	5	10	25	50
Sb	0,02	0,06	0,2	0,7	2	5
Se	0,06	0,1	0,3	0,5	4	7
Zn	2	4	25	50	90	200
Хлорид	550	800	10000	50000	17000	25000
Фторид	4	10	60	250	200	500
Сульфат	560	1000	10000	20000	25000	50000
DOC	240	500	380	1000	480	1000
TDS	2500	4000	40000	60000	70000	100000

7. Свалки для неопасной твердой композиции в Норвегии

В документе Council Decision 2003/33/EC не установлены какие-либо общие критерии приемлемости твердой композиции для свалок для неопасной твердой композиции. Однако в нем определены и установлены WAC (критерии приемлемости твердой композиции) для свалок для одной специальной подкатегории неопасной твердой

композиции, а именно, для свалок неопасной твердой композиции или отделений свалок, принимающих стабильную нереакционноспособную опасную твердую композицию. Также указано, что материалы на основе гипса можно помещать на свалки для неопасной твердой композиции в отделения, для которых неприемлемы биологически разлагающиеся твердые композиции.

В Норвегии определены две подкатегории свалок для неопасной твердой композиции:

- Общие свалки для неопасной твердой композиции
- Свалки неопасной твердой композиции, принимающие стабильную нереакционноспособную опасную твердую композицию.

В Норвегии введены EU WAC для опасной твердой композиции, приемлемой на свалках неопасной твердой композиции, принимающих стабильную нереакционноспособную опасную твердую композицию. С 1 июля 2009 г. установлены предельные значения, составляющие 10% ТОС или 20% потерь при прокаливании для неопасной твердой композиции, приемлемой для свалок неопасной твердой композиции. Для всех трех классов свалок при определении приемлемости твердую композицию необходимо исследовать на $L/S = 0,1$ л/кг и $L/S = 10$ л/кг.

8. Свалки для опасной твердой композиции в Норвегии

В Норвегии установлены EU WAC для гранулированной опасной твердой композиции для направления на свалки для опасной твердой композиции.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

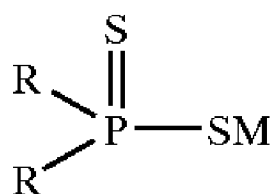
1. Способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы, предусматривающий стадии

а) смешивание и растворение твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в растворе кислоты, тем самым получение опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции;

б) осаждение тяжелых металлов из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции по реакции опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом при pH не ниже 0,9, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой; предпочтительно: измерение pH кислой композиции после 13-кратного по объему разбавления водой и установление pH твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции равным не ниже 0,9, если измеренное значение pH ниже 0,9; и реакцию опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом; и

с) отделение осадка тяжелого металла от водной надосадочной жидкости, причем осадок тяжелого металла представляет собой твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водная надосадочная жидкость представляет собой водную композицию, в основном не содержащую тяжелый металл;

где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиновую кислоту или ее соли щелочного металла или аммония, описываемые формулой 1



Формула 1

и где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

2. Способ по п. 1, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция отличается тем, что она содержит тяжелые металлы и из нее выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более

0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или более 50 част./млн цинка по данным модифицированного стандарта ЕС.

3. Способ по любому из п.п. 1-2, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой твердую содержащую кадмий композицию и где твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой твердую содержащую кадмий композицию и где водная композиция в основном не содержит кадмий.

4. Способ по п.п. 1-3, где раствор кислоты, использующийся на стадии а), обладает pK_a , равным менее 2,3.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция дополнительно содержит от 1 до 10 мас.% фосфора и от 1 до 18 мас.% кальция.

6. Способ по п. 1-5 где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция является конечным продуктом способа осаждения тяжелых металлов, такого как способ Оддо.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, где pH на стадии b) при необходимости устанавливают равным значениям в диапазоне от 0,9 до 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, где значение pH композиции на стадии с) устанавливают с помощью газообразного аммиака.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, где R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, осаждающим тяжелый металл агентом является диизобутилдитиофосфинат натрия.

11. Способ по любому из п.п. 1-10, где опасная содержащая тяжелый металл кислая композиция содержит твердый шлам и где способ перед стадией осаждения b) предусматривает стадию:

d) удаление по меньшей мере части твердого шлама из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции.

12. Способ по любому из п.п. 1-11, где способ дополнительно предусматривает стадию:

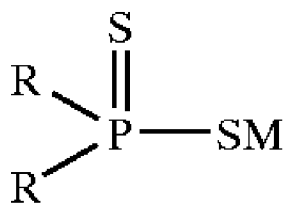
e) добавление флокулирующего агента и тем самым образование флокулянтов, где флокулирующий агент добавляют после стадии смешивания и растворения a).

13. Способ по п. 12, где флокулирующий агент добавляют до стадии осаждения б) и/или во время стадии осаждения б) и/или после стадии осаждения б).

14. Способ по п. 13, где флокулирующий агент добавляют после стадии осаждения б).

15. Способ по любому из п.п. 12-14, где флокулирующий агент представляет собой катионный полимер.

16. Применение диорганодитиофосфиновой кислоты или ее солей щелочного металла или аммония для превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелый металл, где диорганодитиофосфиновая кислота или ее соли щелочного металла или аммония описываются формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или ариалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

17. Применение по п. 16, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию и где твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию и где водная композиция в основном не содержит кадмий.

18. Применение по п.п. 16 или 17, где R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

19. Применение по любому из п.п. 16-18, где диорганодитиофосфиновая кислота или ее соли щелочного металла или аммония представляют собой диизобутилдитиофосфинат натрия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

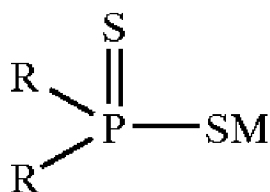
1. Способ превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелые металлы, предусматривающий стадии

а) смешивание и растворение твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции в растворе кислоты, тем самым получение опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции;

б) осаждение тяжелых металлов из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции по реакции опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом при pH в диапазоне от 0,9 до 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой; предпочтительно: измерение pH кислой композиции после 13-кратного по объему разбавления водой и установление pH твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции находящимся в диапазоне от 0,9 до 1,6, если измеренное значение pH ниже 0,9; и реакцию опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции с осаждающим тяжелый металл агентом; и

с) отделение осадка тяжелого металла от водной надосадочной жидкости, причем осадок тяжелого металла представляет собой твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водная надосадочная жидкость представляет собой водную композицию, в основном не содержащую тяжелый металл;

где осаждающий тяжелый металл агент содержит диорганодитиофосфиную кислоту или ее соли щелочного металла или аммония, описываемые формулой 1



Формула 1

и где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

2. Способ по п. 1, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция отличается тем, что она содержит тяжелые металлы и из нее выщелачивается более 2 част./млн кадмия, или более 5 част./млн мышьяка, или более 50 част./млн меди, или более 0,5 част./млн ртути, или более 10 част./млн никеля, или более 10 част./млн свинца, или

более 50 част./млн цинка в соответствии с Модифицированным стандартом ЕС NS-EN 12457-2 с использованием 10 л воды на 1 кг композиции.

3. Способ по любому из п.п. 1-2, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой твердую содержащую кадмий композицию и где твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой твердую содержащую кадмий композицию и где водная композиция в основном не содержит кадмий.

4. Способ по п.п. 1-3, где раствор кислоты, использующийся на стадии а), обладает pK_a , равным менее 2,3.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция дополнительно содержит от 1 до 10 мас.% фосфора и от 1 до 18 мас.% кальция.

6. Способ по п. 1-5 где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция является конечным продуктом способа осаждения тяжелых металлов, такого как способ Оддо.

7. Способ по любому из п.п. 1-7, где значение pH композиции на стадии с) устанавливают с помощью газообразного аммиака.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, где R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, осаждающим тяжелый металл агентом является диизобутилдитиофосфинат натрия.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, где опасная содержащая тяжелый металл кислая композиция содержит твердый шлам и где способ перед стадией осаждения б) предусматривает стадию:

д) удаление по меньшей мере части твердого шлама из опасной содержащей тяжелый металл кислой композиции.

11. Способ по любому из п.п. 1-10, где способ дополнительно предусматривает стадию:

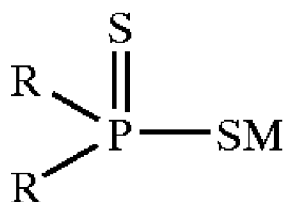
е) добавление флокулирующего агента и тем самым образование флокулянтов, где флокулирующий агент добавляют после стадии смешивания и растворения а).

12. Способ по п. 11, где флокулирующий агент добавляют до стадии осаждения б) и/или во время стадии осаждения б) и/или после стадии осаждения б).

13. Способ по п. 12 где флокулирующий агент добавляют после стадии осаждения б).

14. Способ по любому из п.п. 11-13, где флокулирующий агент представляет собой катионный полимер.

15. Применение диорганодитиофосфиновой кислоты или ее солей щелочного металла или аммония для превращения твердой опасной содержащей тяжелый металл композиции, обладающей рН в диапазоне от 0,9 до 1,6, измеренным после 13-кратного по объему разбавления водой, в твердую неопасную содержащую тяжелый металл композицию и водную композицию, в основном не содержащую тяжелый металл, где диорганодитиофосфиновая кислота или ее соли щелочного металла или аммония описываются формулой 1



Формула 1

где R означает линейную или разветвленную углеводородную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих: алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и где углеводородная группа содержит от 3 до 20 атомов углерода, и M означает H, щелочной металл или аммоний.

16. Применение по п. 15, где твердая опасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию и где твердая неопасная содержащая тяжелый металл композиция представляет собой содержащую кадмий композицию и где водная композиция в основном не содержит кадмий.

17. Применение по п.п. 15 или 16, где R в формуле 1 выбран из группы, состоящей из следующих: циклогексил, изопропил, изобутил, н-пропил, октил, гексил, фенилэтил и 2,4,4-триметилпентил.

18. Применение по любому из п.п. 15-17, где диорганодитиофосфиновая кислота или ее соли щелочного металла или аммония представляют собой диизобутилдитиофосфинат натрия.



ФИГУРА 1